



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118412.6

[51]Int.Cl⁵

C03C 17 / 42

[43]公开日 1994年5月25日

[22]申请日 93.10.4

[30]优先权

[32]92.10.2 [33]FR[31]9212173

[71]申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约

[72]发明人 D·亨利

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 林蕴和

C03C 17 / 30 C03C 17 / 22

G02B 1 / 10 G02C 7 / 04

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 增强玻璃纤维所附着的表面的方法和制品

[57]摘要

本发明涉及一种增强湿敏玻璃制品的表面的方法，其特征在于，包括：

(A)将待增强的表面与含酸和硅烷的水解产物的水溶液接触，硅烷同时含有与硅原子相连的可水解基团和对酸不敏感的官能团；然后

(B)将待增强的表面与硅酸钠和/或硅酸钾的碱性水溶液接触；最后

(C)对因步骤(A)和(B)而在玻璃表面产生的覆盖层进行干燥和硬化。

本发明还涉及对于生产光学纤维耦合器和复合透镜的应用。

权 利 要 求 书

1. 一种增强湿敏玻璃制品的表面的方法，其特征在于，该方法包括：

(A) 将待增强的表面与含酸和硅烷的水解产物的水溶液接触，接着

(B) 将待增强的表面与硅酸钠和/或硅酸钾的碱性水溶液接触；然后

(C) 对因步骤(A)和(B)的而产生在玻璃表面的覆层进行干燥和硬化。

2. 一种如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的酸和硅烷的水溶液含有酸和含有硅烷的水解产物，该硅烷同时含有与硅原子相连的可水解基团和对酸不敏感的官能团，而且硅烷的可水解基团选自羟基基团和卤基团，硅烷的对酸不敏感的官能团则选自丙烯酸、甲基丙烯酸、环氧和乙烯的基团。

3. 如权利要求2所述的方法，其特征在于，该硅烷选自：γ—甲基丙酰氧基丙基三甲氧基硅烷，γ—缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基—三(甲氧基乙氧基)硅烷。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，用于步骤(A)的酸性水溶液的pH值为3—5。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，用于步骤(B)的碱性水溶液的pH值为7—9。

6. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，硅烷的含量为0.1—10%(重量)。

7. 如权利要求6所述的方法，其特征在于，所述的硅烷含量为0.5—3%(重量)。

8. 一种湿敏玻璃制品，其特征在于，至少其一部分表面用如权利要求 1 — 7 所述的方法进行了增强。

9. 如权利要求 8 所述的制品，其特征在于，所述的制品是光学纤维耦合器。

10. 如权利要求 8 所述的制品，其特征在于，所述的制品是用于生产玻璃 — 塑料复合透镜的眼科透镜。

说 明 书

增强玻璃纤维所附着的表面的方法和制品

本发明涉及一种用于增强湿敏玻璃制品的方法以及得到的增强制品。

典型的湿敏玻璃是那些二氧化硅含量低(低于 50% (重量)), 并且碱金属氧化物(Na_2O , K_2O , Li_2O)和/或氟的含量较高的玻璃。湿敏玻璃通常用于制造具有高折射率的眼科透镜, 光致变色透镜、集成光学耦合器(couplers)等等。

已知可以用一种粘结剂将湿敏玻璃胶粘于其他组件(如由玻璃或塑料制成的)上, 从而制造出复合制品例如复合透镜, 或者将光学纤维附着于耦合器。为了增进粘附剂与玻璃之间的粘着, 通常用官能上为硅烷类型的促粘剂对玻璃进行预处理。当得到的复合制品经受严峻的耐湿测试时, 例如在 60°C 和相对湿度 92% 条件下两周或两周以上, 常常观察到粘接附着上的缺陷, 这是因为在界面之外玻璃本身因水解作用引起剥离的缘故。尽管进行了硅烷处理, 界面对水汽仍是有些渗透的。

因此, 有必要研究出一种能弥补湿敏玻璃的这种缺点, 从而能扩大其应用范围的方法。

本发明正是针对这个需求的。

本发明涉及一种增强湿敏玻璃制品的表面的方法, 其特征在于, 其步骤如下:

(A) 将待增强的表面与含酸和含硅烷的水解产物的水溶液接触, 此硅烷同时含有与硅原子相连的可水解基团和对酸不敏感的官能团;

(B) 将待增强的表面与硅酸钠和/或硅酸钾的碱性水溶液接触；

(C) 对因步骤(A)和(B)而在玻璃表面产生的覆层进行干燥和硬化。

本发明还涉及至少其部分表面用本发明方法增强的湿敏玻璃制品。

待处理的玻璃表面必须预先小心清洗，以保证没有会妨碍实施接触步骤(A)和(B)的油污，灰尘或其他沾污物。

用于步骤(A)的硅烷可以是任何一种硅烷，它具有与硅原子相连的并能产生硅烷醇基团的可水解基团，例如烃氧基团(alcoxy)或卤基团，它还具有对制备步骤(A)中水溶液所使用的酸不敏感的官能团，例如丙酸、甲基丙烯酸、环氧或乙烯的基团。这些硅烷为人们所熟知，能从许多厂家购得。为说明起见，我们可以举出下列一些例子：

γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(methacryloxypropyltrimethoxysilane)，分子式



其商品号为 Z—6030(购自 Dow Corning 公司)或 A—174(购自 Union Carbide 公司)。

γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(glycidoxypipropyltrimethoxysilane)，分子式：



其商品号为 Z6040(购自 Dow Corning 公司)或 A—187(购自 Union Carbide 公司)。

乙烯基-三(甲氧基乙氧基)硅烷, 分子式:



其商品号为 Z—6082(购有 Dow Corning 公司) 或 A—172(购自 Union Carbide 公司)。

用于步骤(A)的水溶液可以快速制备, 方法是将硅烷加到水中并在室温下搅拌, 接着酸化所得到的混浊状分散液。然后, 任水解进行直至溶液澄清。加入的硅烷的比例为水和硅烷总重量的 0.1—10%, 较佳是 0.5—3%, 可以使用有机酸如乙酸或无机酸如 HCl 进行酸化。酸化所产生的 pH 值并不要求很严格, 可以在 2—7 之间, 较佳为 3—5。硅烷水解达到足够程度(由溶液的透明为标志)所必需的时间可以是几十分钟至几小时。通常水解 1—2 小时是令人满意的。

可以用任何合适的方法, 使待处理的玻璃表面与硅烷水解产物的酸性水溶液接触, 但是最简便的方法是将待处理的玻璃表面浸入该水溶液中。浸入时间的要求并不严格, 例如, 浸入 30—300 秒通常皆可。

此后, 使玻璃表面与硅酸钠和/或硅酸钾的碱性水溶液接触。这种接触同样可以藉不同方式实现。一种方式中将硅酸盐溶液加入已置有被处理的制品的步骤(A)的酸溶液中, 直至获得碱性的 pH 值。另一种接触方式可以是将玻璃制品随后浸入不同于酸溶液的, 即硅酸钠和/或硅酸钾的碱性水溶液中。

硅酸盐碱性溶液所要求的 pH 值并不严格, 但较佳的是 7—9。

对玻璃表面与硅酸盐溶液接触的时间, 要求并不严格, 但是 10—180 秒已证明通常是令人满意的。

随后, 将制品从硅酸盐溶液中取出, 再加热之以干燥和硬化因步骤(A)和(B)而产生于待增强玻璃表面的覆层。因为在某种程度上, 要干燥和硬化的这种覆层对氧化作用是敏感的, 所以, 这一加

热步骤在通常大气中时应为中等温度(例如最高为 50—60℃)进行。更高的温度如 100℃或更高则须用惰性气氛如氮气。加热时间为几分钟至几小时, 取决于操作条件。

尽管本发明并不涉及其理论, 但是目前认为, 用酸性 pH 的硅烷处理可以在玻璃表面上(由于其对玻璃的侵蚀)和硅烷分子上(由于它的水解)都产生—SiOH; 然后用碱性 pH 的硅酸盐处理则导致玻璃表层的二氧化硅含量升高, 从而降低了其对湿气的敏感性; 同时产生的一—SiOH 基团将硅烷牢固地结合于玻璃。作为所有上述的结果, 玻璃制品经此处理的表面得以在力学上增强, 这是因为其对湿气的敏感性有所降低, 而且因为硅烷分子上还留有可以参与所用粘结剂的聚合即网状成形化作用的官能团, 经此处理的玻璃表面很适宜于通过可聚合的即可网状成形化的粘结剂粘着到另一部件上。

本发明方法特别适用于增强那些将承受机械磨损(如研磨)和/或有微裂纹的玻璃表面, 只要实施本发明方法时表面的不规则区域和/或微裂纹能被匀平和/或填满到一定程度。

可以举出下列可用的粘结剂, 其中有丙烯酸粘结剂, 聚尿烷改性的丙酸, 环氧改性的丙酸, 环氧等。

经本发明方法处理的玻璃制品特别适用于制造用于光学纤维耦合器, 尤其是其制备方法包括一个或多个在熔融盐浴中进行离子交换操作的“平面”型耦合器。使用光硬化的丙烯酸粘结剂将光学纤维胶接于耦合器上是很普通的做法, 而这样得到的结构的一般缺陷是, 耦合器暴露于潮湿环境面粘结剂的附着性要减弱。本发明方法使得人们可以解决这个问题。

本发明其他的潜在应用是用于制造复合的眼科透镜(光致变色玻璃—塑料), 在其制造中本发明可以增强这两个材料之间于潮湿条件下粘结剂的附着性, 而不用本发明方法的通常情况下, 界面处会出现缺陷。

此外，另一潜在的应用是从玻璃料制备由湿敏玻璃组成的表面增强的颗粒填料。

为了阐述本发明，给出下列一些不起限制作用的实施例。

在这些实施例中，玻璃制品的表面情况以水滴对玻璃表面的接触角作为表征。

实施例 1

取一些由湿敏玻璃制成的平面耦合器，这些平面耦合器可购自 Corning 公司，商品名为 A6365，其组成如下(氧化物的重量百分比)：47.8%SiO2，17.4%B2O3，14.6%Al2O3，12.4%K2O，2.2%Na2O 和 5.6%F。这种耦合器并且经过了熔融盐溶液中的离子交换操作以产生光路。这种耦合器为小棒型，长 40mm，宽 3mm，厚 0.8mm。

首先，将一批这种耦合器溶于沸腾的乙醇 30 分钟加以清洗，在 50℃ 干燥 16 小时，然后贮存于干燥器中备用。作为对照的清洗过的玻璃表面与水的接触角为 31±4°。将一块耦合器经下列处理作为基于已有技术的对照：在水解的硅熔溶液(98% 乙醇，1% 水和 1% A187 硅烷；重量比)中浸 2 分钟，接着在 105℃ 干燥 1 小时。

其他经清洗和干燥的耦合器则在另一种溶液中浸 2 分钟处理之。该溶液的制备如下：混合 98.9% 水和 1.1% (重量) A174 硅烷，接着用乙酸调节 pH 至 4.5，然后将所得到混合物放置 2 小时，令水解进行(最初呈混浊的混合物在 20 分钟后澄清)。

在经 2 分钟上述处理之后，将硅酸钠水溶液(26%SiO2，8%Na2O；密度 1.33，PROLABO 公司制造)加入置有这些耦合器的溶液中，直至溶液的 pH 值达到 8。耦合器在这碱性硅酸盐溶液中放置 2 分钟后取出，耦合器上附着的液体喷以氮气吹去之，最好，在炉中 50℃ 干燥 2 小时。

经此处理的耦合器的表面与水的接触角为 82±4°。

在根据本发明方法处理的一些耦合器、基于已有技术处理的对照耦合器和没有经过任何处理的对照耦合器三者的表面都滴上一滴直径约 2mm 的光硬化丙烯酸类粘结剂(可从 Imperial Chemical Industries 公司购得, 商品名为 LC050)。然后暴露于紫外光(470nm)60 秒, 令耦合器上的液滴硬化。

用 Instron 材料试验机, 施力平行于玻璃和粘结剂滴的界面, 我们测量了使硬化液滴脱离耦合器玻璃表面所需的力。这种试验是在于耦合器上及曾置于 60°C 和 92% 相对湿度环境 2 周后的耦合器上都分别进行的。得到的结果概括于下表 I 中。

表 I

样品	粘着力, MPa/mm ²	
	干燥条件的	曾置于潮湿环境的
未处理的对照	4	0
根据已有技术而 处理的对照	10	2 —
根据本发明 方法处理	40	22

在未经处理的对照及用已有技术处理的对照中, 断裂是发生在界面上的或虽在玻璃内部但距界面很近的。而在用本发明方法处理的样品情况下, 观察到断裂是在玻璃内部, 但是相对于界面更深入玻璃内部, 这些结果表明本发明的处理方法能使界面增强, 而且此界面是耦合器与粘结剂组合中最牢固的地方。

实施例 2

按照实施例 1 中所述的本发明的一般操作方法, 为了研究

A174 硅烷浓度对表征玻璃表面情况的水接触角的影响，改变了 A174 硅烷的浓度(重量百分比)。

得到的结果如下：

<u>硅烷浓度(重量%)</u>	<u>接触角</u>
0	34
0.5	86
1.0	87
3.0	87

可以看出，硅烷浓度低至 0.5% 已足以产生显著的效果。甚至可认为，低于 0.1% (重量) 的硅烷也足以获得明显效果。

实施例 3

本实施例说明了本发明方法对不同类型材料的增强效果，同时也将本发明的处理方法与多种对照处理的方法进行了比较。

除了实施例 1 中所述的 A6365 玻璃，还处理了纯二氧化硅纤维和一种光致变色玻璃。该光致玻璃(折射率:1.6)的组成如下(氧化物的重量百分比): 48% SiO₂, 5.9% BaO, 14.8% B₂O₃, 5% K₂O, 1.72% La₂O, 1.06% Na₂O, 8.05% Nb₂O₃, 1.8% SrO, 5.3% TiO₂ 和 7.4% ZrO₂ 加上一些通常用的光致变色剂和着色剂。

这些样品根据本发明(A174 硅烷处理十硅酸盐处理)用实施例 1 的操作方法进行处理。并用 A187 硅处理的对照如实施例 1 同样进行。另外，单独用 A174 硅烷处理也作一对照，其操作方法如同用 A187 硅烷处理一样进行，只是用 A174 硅烷替代 A187 硅烷而已。

如实施例 1 同样地分别测量了干燥条件下硬化的粘结剂液滴与 A6365 玻璃及光致变色玻璃的粘着力。对于二氧化硅纤维，则采用了描述于 Composites Sciene and Technology, 42(1991), 207 一文中的方法。

所得的结果列于表 II

表 II

受处理的材料	A187 对照	A174 对照	A174 + 硅酸盐 (根据本发明)
A6365 玻璃	10	—	40
光致变色玻璃	—	13	17
二氧化硅纤维*	22	34	20

* 属本发明之外。

人们可以看到，本发明方法处理的增强效果不仅取决于二氧化硅含量，而且取决于碱性氧化物和氟的含量，后者的增加会减弱网状结构的粘着性。

因此，如果说对于如 A6365 之类的二氧化硅含量低和碱性氧化物的氟含量高的玻璃而言，增强结果是很出色的话，那么对二氧化硅含量类似，但含碱性氧化物较少的光致变色玻璃，增强效果并不显著。至于对纯二氧化硅的效果，则是有害而不利的。

不用说，这里描述的实施例只是一些例子而已，它们可以修改，具体地说只要对其某细节用技术上的等效的事物代替，而不脱出本发明范围的精神即可。